

DERWENT-ACC-NO: 1986-207004

DERWENT-WEEK: 198632

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Drying and sterilisation of air - using zeolite solid porous moulding with silver, copper or zinc-zeolite formed by ion-exchange

PATENT-ASSIGNEE: KANEBO LTD[KANE]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0260036 (December 11, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 61137564 A	June 25, 1986	N/A	005	N/A
JP 89041340 B	September 5, 1989	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP61137564A	N/A	1984JP-0260036	December 11, 1984

INT-CL (IPC): A61L002/16; B01D053/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP61137564A

BASIC-ABSTRACT: In a method of drying and sterilising air, a sterilising agent composed of a zeolite solid (e.g., of A-type, X-type, Y-type, or mordenite) contg. a metal ion (e.g., one or two or more selected from Ag, Cu, and Zn) having sterilising actions, having a specific surface area of 150 m<sup>2</sup>/g or more and a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molal ratio of 14 or less, is contacted with air while keeping its water content at 15-25 wt.%. The sterilising agent is usually formed in a porous moulding in which granular zeolite in Ag-zeolite, Cu-zeolite, or Zn-zeolite formed by ion-exchange method, having a grain size of 1-10 micron, is dispersed into an organic polymer fibre, for example.

USE/ADVANTAGE - This method can effectively and simply dry and sterilise air to be used in the mfg. processes of foods, electronic parts, medicines, etc., at low cost.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS:

DRY STERILE AIR ZEOLITE SOLID POROUS MOULD SILVER COPPER ZINC  
ZEOLITE FORMING  
ION EXCHANGE

DERWENT-CLASS: D22 E33 P34

CPI-CODES: D09-B; E31-P02B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A313 A429 A430 A547 A940 B114 B701 B712 B720 B831

C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M903 Q261

Q508 R032 R044

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-088764

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-154526

⑩日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開  
⑫公開特許公報(A) 昭61-137564

⑬Int.Cl.<sup>1</sup>  
A 61 L 2/16

識別記号 庁内整理番号  
A-6779-4C

⑭公開 昭和61年(1986)6月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 空気を乾燥及び殺菌する方法

⑯特 願 昭59-260036  
⑰出 願 昭59(1984)12月11日

⑱発明者 野原 三郎 西宮市高座町13番10号  
⑲発明者 萩原 善次 草津市橋岡町3番地の2  
⑳出願人 鎧紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
㉑出願人 萩原 善次 草津市橋岡町3番地の2  
㉒代理人 弁理士 江崎 光好 外2名

明細書

1. 発明の名称

空気を乾燥及び殺菌する方法

2. 特許請求の範囲

1. 空気を乾燥及び殺菌する方法において、殺菌作用を有する金属イオンをイオン交換して含有するゼオライト系固体より成る殺菌剤に該ゼオライト系固体の含水量を1.5重量%以上に保ちながら空気を接触させ、次に乾燥することを特徴とする方法。
2. 殺菌作用を有する金属イオンが銀、銅、亜鉛から成る群より選ばれた1種または2種以上の金属イオンである特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. ゼオライト系固体の含水量が1.5重量%ないし2.5重量%の間に保たれる特許請求の範囲第1項記載の方法。
4. ゼオライト系固体が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び $1:4$ 以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. ゼオライト系固体が△-型ゼオライト、エータ-型ゼオライト、エータ-型ゼオライト又はモルデナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. ゼオライト系固体が空隙の多い多孔体に成形されている特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. ゼオライト系固体が粒子状で纖維中に分散して支持される特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、空気を乾燥及び殺菌する方法に関する。

従来、食品、薬品、電子部品などの製造工場で種々の空気殺菌装置及び空気乾燥装置が用いられている。本発明は、空気の乾燥と殺菌を連続して行う新規な方法を提供する。

本発明者は、殺菌作用を有する金属イオンをイオン交換して含有するゼオライト系固体より成る殺菌剤をゼオライトとして用い、このゼオ

ライトの含水率を15重量%以上、好ましくは15~25重量%に保つと、高くかつ持続的な殺菌効果が得られること、従つて乾燥工程を殺菌工程の後に行うと無駄なく空気の乾燥と殺菌を統合して行えることを見い出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、空気を乾燥及び殺菌する方法において、殺菌作用を有する金属イオンをイオン交換して含有するゼオライト系固体より成る殺菌剤にゼオライトライト系固体の含水率を15重量%以上、好ましくは15~25重量%に保ちながら空気を接触させ、次に乾燥することを特徴とする方法である。

本発明において殺菌剤は、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に殺菌効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上を保持しているものである。

殺菌作用のある金属イオンの好適例としてAl<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>が挙げられる。従つて上記目的に對して殺菌性のある上記金属の単独または混合

しそうでなければ殺菌作用が劣る。これは、効果を發揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの量が少ないのであると考えられる。つまり、ゼオライトの交換基の量、交換速度、アクセシビリティなどの物理化学的性質に帰因するものと考えられる。

従つて、モレキュラーシーブとして知られている SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比の大きなゼオライトは、本発明において好ましくない。

また SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が1:4以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを均一に保持させることができ、このためにかかるゼオライトを用いることにより高い殺菌効果が得られることが判つた。加えて、ゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が1:4を越えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は SiO<sub>2</sub> の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が1:4の天然また

型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を基準にして XM<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ySiO<sub>2</sub>・zH<sub>2</sub>O で表わされる。Xはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1個~2個の金属であり、Yはこの原子価に対応する。一方ZおよびYはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、Zは結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

本発明で使用する殺菌力を有する金属たとえば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の溶液は、ゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることができ可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が150m<sup>2</sup>/g以上、かつ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が1:4以下とくに1:1以下であることが好ましい。も

は合成ゼオライトは本構造物の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりも充分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり得策である。この意味からも SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比は1:4以下であることが好都合である。

本発明で使用する SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比が1:4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン(Analcite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.6~5.6)、チャバサイト(Chabasite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.2~5.0および5.4~7.6)、クリノブチロライト(Clinobtillolite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.5~10.5)、エリオナイト(Erionite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.8~7.4)、フォジヤサイト(Paujasite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.2~4.6)、モルデナイト(Mordenite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.3~10.0)、フィリップサイト(Phillipsite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.6~4.4)等が挙げられる。これらの典型的

的を天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト ( $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$ )、X-型ゼオライト ( $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ )、Y-型ゼオライト ( $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$ )、セルデナイト ( $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7 \sim 10$ ) 等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

本発明において殺菌作用を行う金属イオンは、ゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したものでは殺菌効果およびその持続性が不充分である。金属イオンを保持させる方法としては、イオン交換反応を利用して金属イオン溶液にゼオライトを浸漬することにより行うことができる。たとえば本発明で定義した各種のゼオライトを本発明のAF-

も転換素材のゼオライトとは理同等であり、殺菌力の効果が最適条件で發揮できることが判つた。

次に本発明で定義したゼオライト類をCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銅塩の濃度によつては、前述のAF-ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム-型)をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、 $1 \text{ M CuSO}_4$  使用時は、 $\text{Cu}^{2+}$ は固相の $\text{Na}^+$ と置換するが、これと同時にゼオライト固相中に $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  のような塩基性沈殿が析出するためにゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰な銅のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銅液の濃度をより希釈状態、例えば $0.05 \text{ M}$ 以下に保つことが好ましい、かかる濃度の $\text{CuSO}_4$  溶液の使用時には得られるCu-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとは理同等であり、殺菌効果が最高を状態で發揮

ゼオライトに転換する場合を例にとると、通常AF-ゼオライト転換に際しては硝酸銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、これの濃度は過大にならないよう留意する必要がある。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム-型)をイオン交換反応を利用してAF-ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が過大であると(例えば $1 \sim 2 \text{ M AgNO}_3$  使用時は)イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時にゼオライト固相中に銀の銀化物等が沈殿析出する。このために、ゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。また比表面積は、さほど減少しなくとも、銀化物の存在自体によつて殺菌力は低下する。かかる過剰な銀のゼオライト相への析出を防止するためには銀溶液の濃度をより希釈状態例えば $0.3 \text{ M AgNO}_3$ 以下に保つことが必要である。もつとも安全な $\text{AgNO}_3$  の濃度は $0.1 \text{ M}$ 以下である。かかる濃度の $\text{AgNO}_3$  溶液を使用した場合には得られるAF-ゼオライトの比表面積

できる利点があることが判つた。

AF-ゼオライトならびにCu-ゼオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、Zn-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が $2 \sim 3 \text{ M}$ の付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用するZn-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる。

上述のAF-ゼオライト、Cu-ゼオライトおよびZn-ゼオライトへの転換に際してイオン交換反応をバッチ法で実施する際には上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材の浸漬処理を実施すればよい。ゼオライト素材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する際には吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属・ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める金属の量は、銀については30重量%以下であり、好ましい範囲は0.001~5重量%にある。一方本発明で使用する銅および亜鉛については金属・ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅または亜鉛の量は35重量%以下であり、好ましい範囲は0.01~1.5重量%にある。銀、銅および亜鉛イオンを併用して利用することも可能であり、この場合は金属イオンの合計量は金属・ゼオライト(無水ゼオライト基準)に対し35重量%以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ0.001~1.5重量%にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存していても殺菌効果をさまたげることはないので、これらのイオンの残存又は共存は何らさしつかえない。

上記のようにして殺菌性金属イオンをイオン交換して含有せしめられたゼオライトは、粉末

上記では、予め殺菌性金属イオンを含有させたゼオライト系固体を、使用形態に変えることを述べたが、この順を逆にして先ずゼオライト系固体を使用形態にした後に、上記と同じやり方でイオン交換により殺菌性金属イオンをゼオライトに保持せしめることもできる。この場合、有機高分子体たとえば纖維に支持されたゼオライト系固体粒子も、十分にイオン交換されることができる(特開昭59-133235)。

本発明においてゼオライト系固体に保持された殺菌性金属イオンの殺菌作用は、金属の触媒作用によつて酸素がオゾンに転化され、これが菌の酵素を酸化して菌を殺すものと考えられるところが、この殺菌作用はゼオライト系固体がある程度の水分を含んでいなければ十分有效地に発揮されないことが判つた。すなわち、殺菌作用を有する金属イオンを含有するゼオライト系固体は、1.5重量%以上の含水率、好ましくは1.5~2.5重量%の含水率を持つことが必要である。

又、又は常法に従つて粉末を固めたペレット状あるいは該粉末を空隙の多い多孔体に成形した物などの任意の形であることができる。あるいはゼオライトは有機高分子体内に分散して支持された微粉末であることができる。この場合にはゼオライトの形状は1ミクロン~数10ミクロン、あるいは数100ミクロンであることができ、有機高分子体自身は纖維状又は粒状など任意の形状であることができる。殺菌性金属含有ゼオライトを有機高分子体内に分散して支持する方法としては、該ゼオライトを例えば原料モノマーに添加混合後重合する方法、反応中間体に添加混合する方法、重合終了時のポリマーに添加混合する方法、ポリマーペレットに添加混合して成型する方法、成型用ドープ例えば妨素系原液へ添加混合する方法などがある(特開昭59-133235)。

また、ゼオライトは、空気を細かく分配できる有機質又は無機質の多孔体中に分散して支持された形態で用いることもできる。

従つて、本発明の空気の乾燥・殺菌方法においては、乾燥工程を殺菌工程の後にを行うことを要する。さもなくば、ゼオライト系固体粒子の含水率を上述の範囲に保つための別途の手段が必要となり、また一旦乾燥された空気が殺菌工程で再び水分を受け取ることになり不合理である。

ここで乾燥工程自体は従来公知の方法で行うことができる。たとえば慣用の乾燥剤を充填したカラムに空気を通すことができる。

乾燥剤としては特に限定されないがたとえばゼオライト粒子、アルミニナゲル粒子、活性炭、シリカゲル、あるいはこれらを接着成形して塊状にしたものなどを用いることができる。

また、乾燥工程の運転方法としては、吸着-減圧-バージ-加圧の工程をサイクルするいわゆるPSA方式を採用することもできる。

本発明方法を行うための装置としては、第1図に示すように、殺菌剤を充填した殺菌カラム1に先ず空気を通し、次に二つの乾燥カラムの

一方に空気を通す、他方の乾燥カラム2は吸収した水分を除く再生工程に付される、吸着剤を充填した吸着カラムの再生工程は通常の使用ではほとんど必要ない。

あるいは第2図に示すように、吸着剤aと乾燥剤bを充填した吸着・乾燥カラムを二本用意し、一方のカラムの吸着剤充填側から空気を流通して吸着・乾燥し、他方のカラムは再生処理に付す。

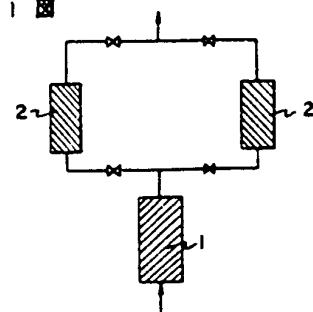
上記のように本発明に従い、吸着と乾燥を連続的に効率よく行うことができる方法が提供された。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明方法を行う装置のフロー図であり、図中の数字は下記のものを示す：

- 1：吸着カラム
- 2：乾燥カラム
- a：吸着剤
- b：乾燥剤。

第1図



第2図

